

JP5509033T

Patent number: JP5509033T

Publication date: 1993-12-16

Inventor:

Applicant:

Classification:

- **international:** *B01D53/94; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63;
B01J23/656; B01J23/89; F02B3/06; B01D53/94;
B01J23/00; B01J23/54; B01J23/89; F02B3/00; (IPC1-
7): B01J23/64; B01J23/64; B01D53/36; B01D53/36;
B01D53/36; B01D53/36; B01J23/64; B01J23/64*

- **european:** B01D53/94K2C; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63;
B01J23/656B; B01J23/89G4

Application number: JP19910513200T 19910724

Priority number(s): FR19900009502 19900725

Also published as:

 WO9201505 (A1)

 EP0540635 (A1)

 FR2665089 (A1)

 EP0540635 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP5509033T

Abstract of corresponding document: **FR2665089**

The invention relates to catalysts for the treatment of combustion gases. The catalysts include an active phase of the perovskite type having the general formula: $L_xL'^{1-x}M_yM'^z\text{ PHI }1-y-zO_3$, wherein L is an element selected amongst lanthanides and rare earths, L' is an element selected amongst Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb or Na; M is a transition metal selected amongst Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu; M' is at least one metal selected amongst Pt, Ru, Pd, Rh; PHI is a cationic lacuna; $0 < x < 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.08$, with $0.85 < y+z \leq 1$. The catalysts of the invention are particularly useful for purifying exhaust gas from diesel engines, particularly for the removal of soot.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①日本国特許庁(JP)

①特許出願公表

②公表特許公報(A)

平5-509033

③Int.Cl.

B 01 J 23/64
B 01 D 53/36

識別記号

104 A
ZAB
104 A

序内整理番号

8017-4C
9042-4D
9042-4D

審査請求未請求
予備審査請求有

④公表 平成5年(1993)12月16日

部門(区分) 2(1)

(全8頁)

⑤発明の名称

後燃焼用触媒

⑥特 願 平3-513200

⑦出 願 平3(1991)7月24日

⑧翻訳文提出日 平5(1993)1月22日

⑨国際出願 PCT/FR91/00609

⑩国際公開番号 WO92/01505

⑪国際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ⑫1990年7月25日⑬フランス(FR)⑭90/09502

⑮免 例 者 モンソー、ローランス アニー フランス国、エフ-60750 ショアジー オウバツク、ルー ヴィ

⑯出 願 人 スペシアリテ・エ・テクニー クトル・ユゴー 1895 フランス国、エフ-60240 フルーリー ラ ヌーヴイレット ジ
ク・ザン・トレイトマン・ド・ シュルフェース・エステーテー
エス

⑰代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外3名

⑱指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR
(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), S
(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

1. 一般式

$L_x L_y L_z M_x M_y M_z \oplus L_{x-y-z} O_2$ (1)
を有し、ここに

L_x はランタニードと陽土類から選択した元素を示し、
 L_y は Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb および
 UN から選択した元素を示し、
 M_x は Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu から選
択された遷移金属を示し。

M_y は Pt, Ru, Pd, Rh から選択された少なくとも一組の金属を示し。

O_2 はカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、
 $0 < x < 0.5, 0.85 < y \leq 1, 0 < z < 0.08,$
 $0.85 < x+y+z < 1$ であるベラブスカイト型の活性相
を有する酸化ガスの吸着用の触媒。

2. L_x は L_{x-y} , Y, Nd, Pr を示し、 L_y は Sr を示し、 M_x が Mn または Cu を示すことを特徴とする請求項1記載の触媒。

3. L_x が L_y を示すことを特徴とする請求項1記載の触
媒。

4. これらが押しだし成形によるものであることを特徴
とする請求項1乃至3の任意1項記載の触媒。

5. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とす
る請求項1乃至3の任意1項記載の触媒。

6. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであ

ることを特徴とする請求項1記載の触媒。

7. M_y が少なくとも Pt または Pd を示すことを特徴
とする請求項1または3記載の触媒。

8. M_y が少なくとも Ru または Rh を示すことを特徴
とする請求項1または7記載の触媒。

9. $0 < x \leq 0.1, y+z < 1$ 、また $0.85 < y <$
1 であることを特徴とする請求項1乃至8の任意1項記
載の触媒。

10. ディーゼル燃焼からの煙を含む廃棄ガスの処理用
であって特に次の式を有する触媒：

$La_{0.8} Sr_{0.2} Ni_{0.9} Pt_{0.001} O_2$
 $La_{0.8} Sr_{0.2} Ni_{0.9} Ni_{0.001} \oplus 0.002 O_2$
 $La_{0.8} Sr_{0.2} Ni_{0.81} \oplus 0.01 O_2$

を使用する請求項1乃至8の任意1項記載の触媒の使
用。

11. ガソリン燃焼排ガスの処理用であって特に次の
式を有する触媒：

$La_{0.8} Sr_{0.2} Ni_{0.9} Pt_{0.002} \oplus 0.002 O_2$
 $La_{0.8} Sr_{0.2} Ni_{0.9} Pt_{0.003} \oplus 0.002 O_2$
 $La_{0.8} Sr_{0.2} Ni_{0.9} Pt_{0.005} Ni_{0.005} O_2$
 $La_{0.8} Sr_{0.2} Ni_{0.99} Pt_{0.001} O_2$
 $La_{0.8} Sr_{0.2} Ni_{0.998} Pt_{0.001} Ni_{0.001} O_2$

を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の
使用。

12. 石油燃焼ボイラからの廃棄ガスの処理に請求項

特表平5-509033 (2)

明細書

後燃焼用触媒

1乃至9の任意1項記載の触媒の使用。

13. ソルゲル法を使用し、所要の化学当量の弱合でのし、し'およびMの酸化物およびM'の先駆物質の溶被から出発することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

14. し、し'およびMの酸化物はくえん酸の水溶液に溶解しこれに重金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

15. し、し'およびMの酸化物はくえん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の重金属M'の先駆物質が添加され、弱合分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成され、粉砕して次に600℃で焼成されることを特徴とする請求項13記載の方法。

な重金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。本発明の目的は後燃焼用触媒の1種を提供するものである。

本発明の別の目的はディーゼル機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の最後の目的是本発明による触媒の製造方法である。

【発明の図示】

本発明は下記に記載の一般式を有するペロブスカイト(Perovskite)型の活性相を有する燃焼ガス処理用の触媒に限定する。



ここに、

しはランタニウムと青土鉱から選択した元素を示し、し'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Li, RbおよびNaから選択した元素を示し、

MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCeから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Oはカナオンラクナ(Cation lacuna)を示す。

$0 < x < 0.5, 0.85 < y < 1, 0 \leq z < 0.0$

【技術分野】

本発明は燃焼ガスの後燃焼用の触媒に関する。

【背景技術】

排気ガスを浄化するのに使用する触媒は2種のカテゴリーに分類可能である。即ち、

1) 一酸化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気に転換する酸化触媒、

2) 一酸化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を直接に還元する3元触媒。

排気ガスを処理するのに從来から使用されている触媒は大比表面積を有しコードエライトヘニカム(cordierite honeycomb)を覆っている安定化アルミニナ層上にできるだけ細かく重金属が分散された形のものである。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、重金属のシングリングとアルミニアの酸化の為に時間と共に劣化する。

固体が形成され、または金属が粒子の内部または外側に分離し、または粗粒のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の濃度勾配が生じる。これらの現象は工業的生産の關係では問題困難である。

これらの全ての現象は比表面積と活性度の減少をもたらす。更に、このタイプの触媒は無効できない程の高価

$B = 0.85 < y + z \leq 1$ 、である。

本発明の触媒としては、しは好みしくはし'、Y、Nd、およびPrから選択された元素を示す。

好みしくは、し'はSr、しはし'またはNd、またMはM'またはCeが有利である。

本発明による触媒は各種の生成源からの燃焼ガスの處理に使用可能である。例えば、これらは石油燃焼ボイラーからのまたは内燃機関からの燃焼ガスの處理に使用できる。

式(1)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用で、また特に他の触媒に有効である。重量分析および示差熱分析で得られた曲線は、他の場合、DTA曲線のみが成功的な信号を作ったがこれは重複が不完全で効率的であることを示しているが、一方信号と触媒との性質の場合には、大抵信号の唯一信号を示し、非常に良好な触媒を証明し、反対に悪いない触媒を示す。本発明の触媒の使用は更に他の点火温度と点火温度と燃焼温度の差とを目だてて減少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の排気ガスプロバー、または他の装置による燃焼の酸化物を有するガス(酸化炭素、炭化水素または炭素酸化物)であったとしても、ガス処理に対して効果的である。

この場合少なくとも1種の重金属とカチオンラクナと同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(1)を有するが、ここで $0 < x < 0.01$ であ

90.85 < $\gamma + z$ < 1 である。

カチオナラクナの存在は表面に固く結合した酸素原子をもたらし、従って触媒表面の酸化反応と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを非常に容易にする。

本発明の触媒は、自動車の排気ガスのような電子遷元性の雰囲気においても熱的に安定である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の触媒は酸素による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されていて Pt⁴⁺の形のアトリックス中に包囲され、選用した触媒の為に一様である。従って、揮発性の酸化物に酸化することまたはアルミニナに支持されている金属の場合のようなシンクリングによる活性度の減少と言ふようなことはない。

マンガンまたはコバルトのルデニウムによる触媒は多元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に直線的酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中において白金と同様にルデニウムは揮発性の酸化物の形では失われない。

ペロブスカイト活性用は各種の方法で合成可能である。ソルゲル合成が特に優れられる。

最初の方法では滑土質、アルカリ土質および貴金属を熱く運び金属は触媒層の形で所要の組合で（化学当量でもうすでなくとも）導入し次にくえん液の水溶液中に注

特許平5-509033 (S)

置しながら混合して溶解する。貴金属（PtとRu）はヘキサクロロ白金酸または塩化ルテニウムの形で導入する。この溶液の回転電動機中の真空中での70°Cでの重力によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450°Cで焼成するが、酸化物の形成が無い発熱性であるために温度は局部的な過熱を防止する為にゆっくりと上昇（5°C/min）させる。得られた固体生成物は次に粉碎して良好な粉体成長を行わせ残留有機物質を除去するために6時間600°Cで再度焼成する。

第2の方法では、滑土質、アルカリ土質および貴金属を熱く運び金属は触媒層の形で所要の組合で（化学当量でもうすでなくとも）エチレンジアコールに溶解したくえん液溶液中に導入する。貴金属はヘキサクロロ白金酸および塩化ルテニウムの形で導入する。一度焼成した後、混合物は250°C程度の温度に温熱して大部分の有機分と無機化合物とを除去する。得られた固体生成物を最初450°Cで次に600°Cで6時間焼成する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600°Cよりも低いと所要の酸素が形成されない。600°Cよりも高いと、若干のシンクリングが生じて比表面積が減少して触媒の活性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または鉱物複合物層の方法に比較して高い比表面積を得ることを可能とする。

触媒は押し出した形またはコージエライトのような耐火物で作られたハニカムの上に沈着させて使用できる。

20乃至30μmの程度の厚さの高度に一様な穴を開けるインプレグキーーション法は活性用の合成の幾何学的組合においてブランタリーグライダー中に12時間の組合によってスラップを形成すると言うこととなる。支持体は次に真空炉中に浸して次に水分を除去する。圧縮空気流によって過熱の蒸発を防止する。インプレグキーした支持体は600°Cの程度の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物毎にインプレグキーーション技術を必要とするアルミニナ上へ沈着させた貴金属から成る触媒の場合とは相違して1回のインプレグキーーション工程で得られる。

本発明は、触媒が貴金属を非常に僅かに有するまたは全くないしてあることで区別されるがこれは白金銀の拮抗および貴金属の酸化物に由来しての常に有利である。

【実施例】

本発明を以下の例示を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガッサン電解燃焼ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下に行った。

触媒は直径2mm、長さ2mmの突出しの形であり、ガスは次の組成、H₂O = 10%

C O₂ = 13%
C O = 1.25%
C₃H₈ = 400ppm
N O = 2000ppm
O₂ = 0.75%

N₂ = 74.76%を充し、
VVH-1000000hr -1

例1

本例は次の一般式を有する酸化触媒の特性を示す：

L a_{0.8} S r_{0.2} M n_{0.1} P t_z O_{1-y-z} O₃

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。例1はガス中に存在するCOと炭化水素（BC）を4.5%および9.8%を燃焼するに必要とする温度の値を示す。此の為に球状アルミニナ上への白金（質量で0.3%）で構成される触媒の特性も示す。

表1

組成	C _{CO50%}	C _{CO95%}	C _{BC50%}	C _{BC95%}
1 Pt/Al ₂ O ₃	810°C	>850°C	818°C	465°C
2 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.1}	400°C	>880°C	818°C	400°C
3 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.1} Pt _{0.001} O ₃	815°C	>880°C	818°C	405°C
4 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.1} Pt _{0.005} O ₃	812°C	860°C	815°C	471°C
5 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.1} Pt _{0.008} O ₃	815°C	871°C	820°C	481°C

（表1略）

これらの結果は、良好な結果がカチオンラクナとマンガンを部分的に置換した金銀團を同時に有する活性相によって得られることを示している。

例2

この例は3方向触媒を作る為にNO_xの還元に関してM陽イオン置換ラクナに付属するルテニウムの作用と白金またはパラジウムに付属するルテニウムとラクナの作用を示す。

表Ⅱは試験した触媒の成分を示す。

表Ⅱ

触媒	成分
2 La _{0.4} Sr _{0.2} MnO ₃	
5 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.1} O ₃	
7 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.1} O ₃	
8 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pt _{0.002} O ₃	
9 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pd _{0.01} O ₃	
10 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pd _{0.01} Pt _{0.01} O ₃	
11 La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.008} Rh _{0.008} O ₃	

表Ⅲはこの各種の触媒で得られた結果を始めたものである。

特許平5-509033 (4)

表Ⅲ

触媒	C _{CO98%}	C _{HC98%}	C _{NO98%}
2	>880°C	600°C	-
5	300°C	414°C	412°C
7	>850°C	405°C	520°C
8	480°C	400°C	360°C
9	360°C	350°C	360°C
10	370°C	350°C	345°C
11	470°C	420°C	385°C

マトリックス中へのルテニウムの導入がNO_xの減少をもたらし、ルテニウムと白金とカチオンラクナまたはルテニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラクナの四時置換は3方向触媒を得ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との結果は白金グループのサイトBにあるカチオンラクナに付属する白金グループからの金属の過少量を含む触媒はラクナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

例3

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

表IV

触媒
a Pt/Al ₂ O ₃
b La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.008} O ₃
c La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.008} O ₃
d La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.01} O ₃
e La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.01} O ₃
f La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pt _{0.008} O ₃
g La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pt _{0.008} O ₃
h La _{0.08} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pd _{0.01} O ₃
i La _{0.08} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Ru _{0.01} Pd _{0.01} O ₃
j La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.008} Rh _{0.008} O ₃
k La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.008} Rh _{0.008} O ₃

* : 900°Cで空気中で5時間熱処理された触媒

	CO	HC	NO
a	200°C	200°C	-
b	150°C	150°C	-
c	150°C	200°C	-
d	183°C	183°C	-
e	312°C	232°C	-
f	150°C	150°C	-
g	160°C	200°C	-
h	140°C	135°C	-
i	150°C	170°C	-
j	130°C	230°C	230°C
k	180°C	210°C	200°C

スタート温度は、触媒が熱的な活性の実行の初期に開始なしに支持された金銀團の触媒に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最も好的結果は金銀團とカチオンラクナの両者を含む触媒について得られる。

例4：他の結果

固定は7.0重量%のカーボンブラックと1.5%のガスオイルと1.5%のエンジンオイルを含む合成油を行った。他の多くのおよび試験のための触媒と密接に配合したは（碳/触媒の比は1.5重量%）に関する示差熱分析（DTA）を実施した。得られた曲線の解析によって2個の異常ピークがあることが判明した。

下段はT₁および第2異常ピークの頂点に对应する温度T₁とT₂および燃焼の終点温度T₃を示す。

触媒なし	T ₁	T ₂	T ₃
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	875	870	820
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Pd _{0.05} O ₃	875	865	850

これは金銀なしの触媒がその分子に8サイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性的になると示している。

特表平5-509033(5)

を有する触媒がルテニウムまたは白金で覆被したものよりも活性度が強いことを示している。

図5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	720
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.998} Pd _{0.001} O ₂ 800°C			
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.998} Pd _{0.001} O ₂ 800°C	820	640	860
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.9} Pd _{0.008} Φ _{0.002} O ₂ 800°C	800	480	870
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.9} Pd _{0.008} Φ _{0.002} O ₂ 600°C	800	520	870

ラキュナ付の触媒は優秀な贵金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600°Cで焼成した触媒が900°Cで焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

図6

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	850	870	720
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.998} Pd _{0.001} O ₂			
La _{0.8} Sr _{0.1} Nb _{0.1} Eu _{0.1} O ₂	800	480	810
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.998} Pt _{0.001} O ₂	800	480	850

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

要 約 書

本発明は燃焼ガスの処理用の触媒に関する。この触媒は一般式 L'-(1-x)M_yM'_zO_{1-y-z}O₂を有するペロブスカイト型の活性相を有し、ここでL'はランタニードと青土石から選定された元素であり、L'はSr、Ca、Ba、Ce、Eu、Bi、RbまたはNbから選定された元素であり、MはCr、Mn、Fe、Co、NiまたはCuから選定された遷移金属であり、M'はPt、Ru、Pd、Rhから選択された少なくとも1種の金属であり、yはカチオンラクナ(cation lacuna)であり、0≤1-x<0.5、0.0≤y≤1、0≤z<0.08で0.85≤y+z≤1である。本発明の触媒は特に瓦の除去に関してディーゼル機関からの燃焼ガスの净化に特に有用である。

補正書の認証文提出者(特許法第184条の8)

平成5年1月22日

特許庁長官印

1. 特許出願の表示

PCT/FR91/00609

2. 発明の名称

燃焼用触媒

3. 特許出願人

名 称 スペシアリティ・エ・テクニータ・ダン・トレイトマン
F・シムルフェース・エステーテーエス

4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号
第6セントラルビル
電話 東京(03)3580-1928(代表)
氏 名 弁理士(6127) 佐々木 京介

5. 補正書の提出年月日

1992年4月3日
および1992年10月21日

6. 附付書類の目録

(1) 補正書の認証文

1通

特表平5-509033 (6)

図5

	T ₁	T ₂	T ₃
純粋なし	350	670	720
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.998}			
Pd _{0.001} O ₂ 800°C	325	540	680
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.999}			
Pd _{0.001} O ₂ 800°C	300	480	575
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.9} Pd _{0.008}			
Φ 0.091 O ₂ 800°C	305	525	675
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.9} Pd _{0.008}			
Φ 0.091 O ₂ 800°C	290	480	680

ラチャニア付きの触媒は低活性で、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600°Cで焼成した触媒が900°Cで焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

図6

	T ₁	T ₂	T ₃
純粋なし	350	670	720
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.998}			
Pd _{0.001} O ₂	280	480	675
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.9} Nb _{0.1} O ₂	305	480	610
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.999} Pt _{0.001} O ₂	295	485	680

この結果はサイトBの金属原子に選択したパラジウム

請求の範囲

1. 一般式

$$L_x L'_{1-x} M_y M'_{z-y} \Phi_{1-y-z} O_2 \quad (1)$$

を有し、ここに、

Lはランタニードと青土系から選択した元素を示し、

L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNbから選択した元素を示し、

MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Φはカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、

0 ≤ 1 - x < 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, 0.85 < y + z < 1 であるペロブスカイト型の活性相を有する触媒ガスの触媒用の触媒。

2. 一般式

$$L_x Sr_{1-x} M_y M'_{z-y} O_2 \quad (1')$$

を有し、ここに、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

0 ≤ 1 - x ≤ 0.5, 0.85 < y ≤ 1, 0 ≤ z < 0.08, y + z = 1 であるペロブスカイト型の活性相を有する触媒ガスの触媒用の触媒。

3. LはLa, Y, Nd, Prを示し、L'はSrを示し、MがMnまたはCoを示すことを特徴とする請求項

記載の触媒。

4. しがしを示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが押し出し成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRuまたはRhを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

10. 0 < x ≤ 0.5, 0.1, y + z < 1, また, 0.85 < y < 1 であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任意1項記載の触媒。

11. ディーゼル燃料からの油を含む供給ガスの触媒用であって特に次の式を有する触媒：

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.9} Pd_{0.001} O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.9} Ru_{0.008} O_{0.092} O_2$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nb_{0.91} O_{0.08} O_2$$

を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関供給ガスの触媒用であって特に次の式を有する触媒：

特表平5-509033 (7)

$\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Nb}_{0.9} \text{Pt}_{0.008} \Phi 0.092 \text{ O}_3$
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Nb}_{0.9} \text{Nb}_{0.008} \Phi 0.092 \text{ O}_3$
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Nb}_{0.9} \text{Pt}_{0.008} \text{Nb}_{0.008} \Phi 0.084 \text{ O}_3$
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Nb}_{0.9} \text{Nb}_{0.008} \text{Pt}_{0.01} \text{O}_3$
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Nb}_{0.9} \text{Nb}_{0.008} \text{Pt}_{0.001} \text{Nb}_{0.001} \text{O}_3$

を使用する請求項1乃至10の任1項記載の触媒の使用。

13. 石油精製パイラーからの燃焼ガスの処理に請求項1乃至10の任1項記載の触媒の使用。

14. ソル-ゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でL、L'およびMの硝酸塩およびM'の先駆物質の溶液から出来することを特徴とする請求項1乃至10の任1項記載の触媒を製造する方法。

15. L、L'およびMの硝酸塩はくえん段の本溶媒に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

16. L、L'およびMの硝酸塩はエチレングリコール中のくえん段の溶液に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の先駆物質が添加され、硝酸分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成し、粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

日本国特許庁	
International Application No. PCT/JP91/00029	
SEARCHED AND EXAMINED IN THE INTERNATIONAL SEARCH AND EXAMINATION DOCUMENTS	
IPC: H01F 30/28; H01F 23/00	
C. RELATED DOCUMENTS	
SEARCHED DOCUMENTS RELATED TO	
EXAMINED DOCUMENTS	
IPC: H01F 30/28; H01F 23/00	
SEARCHED AND EXAMINED IN THE INTERNATIONAL SEARCH AND EXAMINATION DOCUMENTS	
IN THE FIELD FOR WHICH DOCUMENTS ARE INCLUDED IN THE PCT DOCUMENT	
D. DOCUMENTS DISCLOSED IN THE RELATED ART*	
Category of Document, if any information, where appropriate, of the document published or submitted in China, etc.	
A	EP-A-0226473 (EASTERN POLYTECHNIC UNIVERSITY) 10 February 1989 and page 14, paragraph 2 - page 19, paragraph 1, 1-21, 21, 22, 23, 24
A	US-A-4,494,741 (ALAN LARSON) 20 September 1987 and the whole document 1-21, 21, 22, 23, 24
A	WO-A-0501818 (TAKAHIRO KOBAYASHI) 15 June 1990
A	EP-A-0377320 (CHEMILITES AND CHEMICALS) 18 October 1989
* DOCUMENTS DISCLOSED IN THE RELATED ART	
SEARCHED AND EXAMINED IN THE INTERNATIONAL SEARCH AND EXAMINATION DOCUMENTS	
IN THE FIELD FOR WHICH DOCUMENTS ARE INCLUDED IN THE PCT DOCUMENT	
E. CERTIFICATE PAGE	
Date of first examination of the International Search 20 October 1991 (10.10.91) Date of entry of the International Search Report 24 October 1991 (24.10.91)	
International Searching Authority European Patent Office Examiner of International Search	
European Patent Office	

日本国特許庁

8 7120639

2A 03767

This patent application is subject to the Japanese Patent Law relating to the present documents cited in the International Search Report and the International Search Report.

The documents can be consulted in the European Patent Office (EPO) or in

The European Patent Office (EPO) is an agency for those countries which are party states for the purpose of protection.

12/10/91

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family concerned	Publication date
EP-A-0226473	10-02-89	C1-4+	4822678 11-04-89
US-A-4077320	10-09-77	C1-4+	1066076 10-12-77
		C1-4+	1074283 10-03-77
		C1-4+	2044251 17-04-77
		C1-4+	21041311 17-03-77
		C1-4+	21041312 17-03-77
		C1-4+	2207723 09-03-77
		C1-4+	1437743 25-10-77
		C1-4+	1437745 25-10-77
		C1-4+	1437746 25-10-77
		C1-4+	1437747 25-10-77
		C1-4+	1437748 25-10-77
		C1-4+	7413359 11-04-75
WO-A-0377320	10-04-90	C1-4+	7112320 21-05-90
		C1-4+	2124258 21-05-90
		C1-4+	2124264 21-05-90
EP-A-0377320	10-10-91	C1-4+	1222943 10-10-91
		C1-4+	0913339 10-09-91

第1頁の続き

④Int. Cl.
B 01 J 23/64

段別記号
ZAB

序内整理番号
8017-4G

- ⑦発明者 クルティーヌ, ピエール ユー
ジエーヌ フランス国、エフ-60200 コンピエニュ、ルー シャルル・フ
ルー 6
- ⑧発明者 ジアン, フア
フランス国、エフ-60200 コンピエニュ、スクワール シャル
ル・ガールニエ 3
- ⑨発明者 スリラハーエ, ウーリアンジイ
フランス国、エフ-60200 コンピエニュ、スクオール カミー
ユ・エス・セーン 1